

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

TAKASHI MATSUOKA, ET AL.

Application No.:

Filed:

For: **SEMICONDUCTOR OPTICAL
MODULATOR AND LASER WITH
OPTICAL MODULATOR**

Art Group:

Examiner:

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

REQUEST FOR PRIORITY

Sir:

Applicant respectfully requests a convention priority for the above-captioned application, namely:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>DATE OF FILING</u>
JAPAN	2002-269729	17 September 2002

☒ A certified copy of the document is being submitted herewith.

Respectfully submitted,

Blakely, Sokoloff, Taylor & Zafman LLP

Dated: 9/15/03


Eric S. Hyman, Reg. No. 30,139

12400 Wilshire Blvd., 7th Floor
Los Angeles, California 90025
Telephone: (310) 207-3800

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 1 7 日
Date of Application:

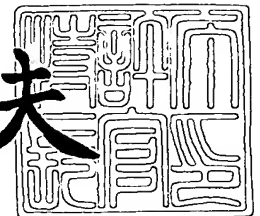
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 6 9 7 2 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 6 9 7 2 9]

出 願 人 日 本 電 信 電 話 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 NTTH145965

【特記事項】 特許法第 3 0 条第 1 項の規定の適用を受けようとする特
許出願

【提出日】 平成14年 9月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 3 番 1 号 日本電信電話株
式会社内

 【氏名】 松岡 隆志

【特許出願人】

 【識別番号】 000004226

 【氏名又は名称】 日本電信電話株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100064621

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 山川 政樹

 【電話番号】 03-3580-0961

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 006194

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 0205287

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体光変調器及び光変調器付きレーザ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に形成された第 1 導電形の下部クラッド層と、
この下部クラッド層の上に形成され、量子井戸層及び障壁層から構成された多重量子井戸構造の光吸収層と、

この光吸収層上に形成された第 2 導電形の上部クラッド層と
を少なくとも備え、

前記量子井戸層は、 $In_{1-X-Y}Ga_xAl_yN$ ($0 \leq X, Y \leq 1, 0 \leq X + Y \leq 1$) から構成され、

前記障壁層は、 $In_{1-X'-Y'}Ga_{x'}Al_{y'}N$ ($0 \leq X', Y' \leq 1, 0 \leq X' + Y' \leq 1$) から構成され、

前記下部クラッド層、光吸収層、及び上部クラッド層により光導波路が構成されている

ことを特徴とする半導体光変調器。

【請求項 2】 請求項 1 記載の半導体光変調器において、
前記量子井戸層は、前記障壁層より大きな格子定数を有する
ことを特徴とする半導体光変調器。

【請求項 3】 請求項 2 記載の半導体光変調器において、
前記量子井戸層は、 InN の結晶から構成され、
前記障壁層は、 GaN の結晶から構成され
たものであることを特徴とする半導体光変調器。

【請求項 4】 請求項 1 記載の半導体光変調器において、
前記量子井戸層は、前記障壁層より小さな格子定数を有し、
前記量子井戸層の有する自然分極の大きさと、前記量子井戸層に発生するピエゾ分極との大きさは異なる

ことを特徴とする半導体光変調器。

【請求項 5】 同一の基板上に集積された導波路型の半導体レーザと半導体光変調器とから構成された光変調器付きレーザであって、

前記半導体光変調器は、

基板上に形成された第1導電形の下部クラッド層と、この下部クラッド層の上に形成され、量子井戸層及び障壁層から構成された多重量子井戸構造の光吸収層と、この光吸収層上に形成された第2導電形の上部クラッド層とを少なくとも備え、前記量子井戸層は、 $\text{In}_{1-X-Y}\text{Ga}_X\text{Al}_Y\text{N}$ ($0 \leq X, Y \leq 1, 0 \leq X+Y \leq 1$) から構成され、前記障壁層は、 $\text{In}_{1-X'-Y'}\text{Ga}_{X'}\text{Al}_{Y'}\text{N}$ ($0 \leq X', Y' \leq 1, 0 \leq X'+Y' \leq 1$) から構成され、前記下部クラッド層、光吸収層、及び上部クラッド層により光導波路が構成されている

ことを特徴とする光変調器付きレーザ。

【請求項6】 請求項5記載の変調器付きレーザにおいて、前記量子井戸層は、前記障壁層より大きな格子定数を有することを特徴とする変調器付きレーザ。

【請求項7】 請求項2記載の変調器付きレーザにおいて、前記量子井戸層は、 InN の結晶から構成され、前記障壁層は、 GaN の結晶から構成されたものであることを特徴とする変調器付きレーザ。

【請求項8】 請求項1記載の変調器付きレーザにおいて、前記量子井戸層は、前記障壁層より小さな格子定数を有し、前記量子井戸層の有する自然分極の大きさと、前記量子井戸層に発生するピエゾ分極との大きさは異なることを特徴とする変調器付きレーザ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば、伝送媒体にガラスファイバを用いた波長1.3～1.5 μm 帯の光通信に用いられる光導波路型の半導体光変調器及び光変調器付きレーザに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、高度情報化社会の発展に伴い、光ファイバを用いた光通信網が世界各国で発展し、光通信によって電話を中心とする多くの通信がなされている。光ファイバを用いた光通信を実現するには、基本的には電気信号をある変換回路を用いて光源の強度を変調し、光信号にする必要がある。こうした電気-光の変換を行うデバイスが光変調器である。

【0003】

このような光変調器には、直接変調方式と外部変調方式の2通りがある。直接変調方式は、半導体レーザ(LD)を用いて変調信号の変化をそのまま光源の強度変化にする方式である。これに対し、外部変調方式は、直流動作(CW)している半導体レーザからの出力光に対して外部から変調を加える方式である。

半導体レーザを用いた直接変調は構成が簡単で、小型化もできるという利点を持つためこれまで広く用いられてきたが、数GHz以上の高周波になると半導体レーザの持つチャープングにより、伝送速度に制限ができてしまう。チャープングとは、半導体レーザの高速変調時(数GHz以上)に、キャリアの時間変動に伴い活性層の屈折率変動し、レーザのもつ共振器の共振波長が変化し、この結果として光の波長が変動する(波長揺らぎ、緩和振動)現象である。

【0004】

これに対し、外部変調器は、直流動作している半導体レーザからの安定光に対し電気光学効果などにより変調を加えるため、チャープングの問題がなく、高速で長距離の伝送を可能にする。

光通信においては、主に石英系ガラスファイバを伝送媒体とする波長域が1.3～1.5 μm 帯の信号光が用いられ、このような光通信においては、例えば、InGaAlAsもしくはInGaAsPなどの化合物半導体(結晶)より構成された半導体光変調器が用いられている(特許文献1参照)。

【0005】

近年、分子線エピタキシー(MBE)や有機金属化学気相成長法(MOVPE)など、非常に薄い化合物半導体薄膜を形成する技術の進展によって、半導体多重量子井戸構造や超格子構造が登場するようになっている。

これらの構造により、従来のバルク半導体に比べて、変調速度の向上など著し

い光学素子の特性改良が可能となっている。このうち、多重量子井戸構造を光吸収層に採用し、ここに電界を印加してその吸収係数あるいは屈折率を変化させる電界吸収効果は、バルク半導体に比べ特性の向上が非常に顕著である。

【0006】

これらの特性を用いることで、前述した半導体光変調器として、より高速で低電圧駆動が可能な素子の実現されている。この半導体光変調器は、多重量子井戸構造からなる光吸収層に逆バイアスの電気信号を印加し、励起子の吸収端の波長をシフトさせることにより、入力した信号光（光源）の変調し、電気信号を光信号に変換している。

【0007】

【特許文献1】

特開平8-86987号公報

【非特許文献1】

Fabio Bernardini, Vincenzo Fiorentini, and David Vanderbilt "Spontaneous Polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides", Phys. Rev. B 56, 16 American Physical Society, (1997)

【非特許文献2】

K. Osamura, K. Nakajima and Y. Murakami, Solid State Comm., 11(1972)617

【非特許文献3】

N. Puychevriier and M. Menoret, Thin Solid Films, 36(1976)141

【非特許文献4】

T. L. Tansley and C. P. Foley, J. Appl. Phys., 59(1986)

【非特許文献5】

T. Matsuoka, H. Tanaka, T. Sasaki and A. Katsui, "Wide-Gap Semiconductor (In, Ga) N", International Symposium on GaAs and Related Compounds, (Karuizawa, Japan, 1989); in Inst. Phys. Conf. Ser., 106. pp. 141-146

【非特許文献6】

松岡隆志, 佐々木徹, 佐藤弘次, 勝井明憲, "MOVPE法によるInN薄膜成長", 第36回応用物理学関係連合講演会予稿集, p. 270(1p-ZN-10) (1989)

【非特許文献 7】

T.Matsuoka, "Phase Separation in Wurtzite $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Al}_y\text{N}$ ", MRS Internet J.Nitride Semicond. Res.3,54(1998)

【0008】

なお、出願人は、本明細書に記載した先行技術文献情報で特定される先行技術文献以外には、本発明に関連する先行技術文献を本件の出願時までに発見するに至らなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、従来の半導体光変調器には、つぎに示すような問題があった。

まず、上述した半導体光変調器は、容易に製造できずに高価な素子となっているという問題があった。上述した半導体光変調器においては、波長のシフト量を大きくすることが要求されるが、シフト量を大きくするためには、上述した逆バイアスの電気信号として、大きな電圧印加が必要となる。従って、上記半導体光変調器には、高い逆バイアスに耐えることが要求されるが、逆方向の電圧に対する耐圧の大きい高純度の結晶を成長することは、容易ではない。

【0010】

一方、光変調器を動作させる超高速な電子回路は、大きな電圧を発生できないため、光変調器の動作電圧は、可能な限り小さくする必要がある。このため、半導体光変調器に設ける金属電極は、半導体光変調器を構成している化合物半導体の層との間で、オーミック接合の状態となっている必要がある。これは、金属電極が接触する半導体層が、不純物濃度の高い状態であることを意味し、この不純物濃度の高い層により、上述した高純度な結晶からなる活性領域が挟まれることになる。

【0011】

光通信用外部変調器においては、量子井戸構造を挟む層として選択できる材料の中で、最大のバンドギャップエネルギーを有するのは InP であり、このバンドギャップエネルギーは 1.42 eV である。このような構成で、変調度を大きくするために大きな逆バイアスを掛けると、量子井戸の周囲の層が絶縁破壊を起

こす可能性もある。

【0012】

このような、高純度な結晶層と、不純物濃度の高い結晶層とが積層する構造の作製は、高価な結晶成長装置を必要とし、また、結晶層を成長させるプロセスも複雑となり、容易ではない。さらには、結晶成長に続く素子作製プロセスにも多くの工程を必要とする。この結果、上述した従来の半導体光変調器は、素子作製に多大なコストが掛かり、この上素子作製の歩留りが低い状態となっており、高価な素子となっていた

【0013】

以上説明したように、従来の半導体光変調器は、容易に製造することができないという問題があった。

本発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、より容易に製造できる半導体光変調器及び半導体光変調器付きレーザを提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る半導体光変調器は、基板上に形成された第1導電形の下部クラッド層と、この下部クラッド層の上に形成され、量子井戸層及び障壁層から構成された多重量子井戸構造の光吸収層と、この光吸収層上に形成された第2導電形の上部クラッド層とを少なくとも備え、量子井戸層は、 $\text{In}_{1-X}\text{Ga}_X\text{Al}_Y\text{N}$ ($0 \leq X, Y \leq 1, 0 \leq X+Y \leq 1$) から構成され、障壁層は、 $\text{In}_{1-X'}\text{Ga}_{X'}\text{Al}_{Y'}\text{N}$ ($0 \leq X', Y' \leq 1, 0 \leq X'+Y' \leq 1$) から構成され、下部クラッド層、光吸収層、及び上部クラッド層により光導波路が構成されているものである。

この半導体光変調器では、光吸収層を構成している多重量子井戸構造において自然分極が発生し、バイアス電圧を印加しない状態であっても光吸収層において電界が発生し、光吸収層を構成している量子井戸層のバンドが傾いている。

【0015】

上記半導体光変調器において、例えば、量子井戸層は、 InN の結晶から構成

され、障壁層は、GaNの結晶から構成されているなど、量子井戸層は、障壁層より大きな格子定数を有するものであってもよい。

また、上記半導体光変調器において、量子井戸層は、障壁層より小さな格子定数を有する状態としても良く、この場合、量子井戸層の有する自然分極の大きさと、量子井戸層に発生するピエゾ分極との大きさは異なるようにする。

【0016】

また、本発明に係る変調器付きレーザは、同一の基板上に集積された導波路型の半導体レーザと半導体光変調器とから構成されたものであり、半導体光変調器は、基板上に形成された第1導電形の下部クラッド層と、この下部クラッド層の上に形成され、量子井戸層及び障壁層から構成された多重量子井戸構造の光吸収層と、この光吸収層上に形成された第2導電形の上部クラッド層とを少なくとも備え、量子井戸層は、 $\text{In}_{1-X-Y}\text{Ga}_X\text{Al}_Y\text{N}$ ($0 \leq X, Y \leq 1, 0 \leq X+Y \leq 1$) から構成され、障壁層は、 $\text{In}_{1-X'-Y'}\text{Ga}_{X'}\text{Al}_{Y'}\text{N}$ ($0 \leq X', Y' \leq 1, 0 \leq X'+Y' \leq 1$) から構成され、下部クラッド層、光吸収層、及び上部クラッド層により光導波路が構成されているものである。

【0017】

上記変調器付きレーザにおいて、例えば、量子井戸層は、InNの結晶から構成され、障壁層は、Ga₂Nの結晶から構成されているなど、量子井戸層は、障壁層より大きな格子定数を有するものであればよい。

また、上記変調器付きレーザにおいて、量子井戸層は、障壁層より小さな格子定数を有する状態としても良く、この場合、量子井戸層の有する自然分極の大きさと、量子井戸層に発生するピエゾ分極との大きさは異なるようにする。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図を参照して説明する。

図1は、本発明の実施の形態における半導体発光素子の構成例を概略的に示す模式的な断面図(a)及び斜視図(b)である。

この半導体光変調器は、まず、厚さ330μmの(0001)面サファイア(Al_2O_3 の結晶)からなる単結晶基板101の表面に、Ga₂Nからなる膜厚20

n mのバッファ層 102、Mgが添加されたp形のGaNからなる膜厚 $4\text{ }\mu\text{m}$ の電極層 103、Mgが添加されたp形の $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ からなる膜厚 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ のクラッド層 104を備えている。なお、単結晶基板 101は、サファイアに限るものではなく、例えば、炭化シリコン (SiC) や、酸化亜鉛 (ZnO) やリチウムガレート (LiGaO_2) などの結晶から構成するようにしてもよい。

【0019】

また、クラッド層 104の上には、多重量子井戸構造の光吸収層 105を備えている。光吸収層 105は、InGaAlN系の材料であるノンドープのGaNからなる障壁層 151とノンドープのInNからなる量子井戸層 152との積層構造である。なお、量子井戸層 152は、 $\text{In}_{1-X-Y}\text{Ga}_X\text{Al}_Y\text{N}$ ($0 \leq X, Y \leq 1, 0 \leq X+Y \leq 1$) から構成され、障壁層 151は、 $\text{In}_{1-X'-Y'}\text{Ga}_{X'}\text{Al}_{Y'}\text{N}$ ($0 \leq X', Y' \leq 1, 0 \leq X'+Y' \leq 1$) から構成されていればよい。これらの組成の組み合わせについては、以降に詳述する。

【0020】

量子井戸層 152の膜厚は、例えば、電子の波動関数の広がり以下と、量子効果が得られる膜厚であり、障壁層 151は、波動関数が量子井戸層 152との間ではほぼ重ならない状態が得られる厚さとなっていればよい。また、ここでは、量子井戸層 152の格子定数が、障壁層 151の格子定数より大きい状態となっている。本実施の形態では、5層の障壁層 151と3層の量子井戸層 152の積層構造とした。積層の数は、光吸収の状態により適宜設定すれば良く、他の積層数としてもよい。

【0021】

また、光吸収層 105の上には、Siが添加されたn形の $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ からなる膜厚 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ のクラッド層 106、Siが添加されたn形のGaNからなる膜厚 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ のコンタクト層 107、及びn形金属電極 108が形成されている。n形金属電極 108は、図示しないが、コンタクト層 107に直接接触する膜厚 50 nm のアルミニウム層と膜厚 200 nm の金属との積層構造となっている。

【0022】

なお、電極層 103 は、この上の各層を一部エッチングすることで形成された露出領域を備え、この露出領域に p 形金属電極 109 を備えている。p 形金属電極 109 は、図示しないが、上記露出領域に直接接触する膜厚 50 nm のニッケル層とこの上に形成された膜厚 200 nm の金層との積層構造となっている。

【0023】

本実施の形態では、上述したようにウルツ鉱型結晶である InGaAlN 系の材料を用いて半導体光変調器を構成した。上記実施の形態では、光吸収層 105 に、InGaAlN 系の材料として InN と GaN を用い、これらで多重量子井戸構造を形成している。これらウルツ鉱型結晶には、閃亜鉛鉱型結晶には存在しない分極効果を備えている。このことにより、以下に説明するように、本実施の形態による半導体光変調器では、順方向電圧の印加により光の変調を可能としている。

【0024】

ウルツ鉱型結晶である InGaAlN 系の材料からなる量子井戸層と障壁層とを積層して多重量子井戸構造を形成すると、結晶自身が備えている自然分極が発生している。加えて、本実施の形態では、量子井戸層の格子定数が障壁層の格子定数より大きいため、この格子不整合による結晶歪み（圧縮歪み）によるピエゾ分極も存在する。

【0025】

自然分極と圧縮歪みによるピエゾ分極とは、方向が同じであるため、上記多重量子井戸構造には、自然分極と上記ピエゾ分極とを加算した分極による電界が発生し、この結果、図 1 に示す光吸収層 105 を中心とした層構造におけるバンド構造は、図 2 に示すようになる。図 2 において、(a) は、順方向電圧を印加していない状態を示し、(b) は、順方向電圧を印加している状態を示している。これは、p 形金属電極 109 を陽極とし、n 形金属電極 108 を陰極とした場合である。また、図 2 において、励起子を構成している電子を白丸で示し、励起子を構成している正孔を黒丸で示している。

【0026】

図 2 に示すように、多重量子井戸構造（光吸収層）において、量子井戸層 15

2 の中の、励起子を構成している電子と正孔とは空間的に離れている。この実施の形態の場合、これらの電子と正孔との距離（バンドギャップエネルギーの差）が、順方向電圧を印加することによって変化する。順方向電圧を印加すると、図 2（b）に示すように、量子井戸層 152 におけるバンドの傾きが減少し、励起子を構成している電子と正孔との距離が長くなる（バンドギャップエネルギーの差が大きくなる）。この結果、順方向電圧を印加した状態では、電圧を印加していない状態に比較して、励起子の吸収端波長が短くなる。

【0027】

このように、本実施の形態における半導体光変調器は、光吸収層 105 において吸収される光の波長が順方向電圧を印加することによって変化するもので、順方向電圧の印加により、光吸収層 105 に入射する光を変調して出力することができる。また、本実施の形態における半導体光変調器は、順方向電圧を印加することによって動作させることが可能な素子であるため、従来の素子とは異なり、逆方向耐圧の高い結晶を必要としない。このことは、素子を製造するための結晶成長装置を簡易にし、結晶成長プロセスも簡易にすることができる。また、素子の作製歩留りも向上させることができる。これらの結果、本実施の形態によれば、容易に製造できる半導体光変調器を提供できるようになる。

【0028】

ところで、化合物半導体から構成された多重量子井戸層において、TE 偏光は、重い正孔と電子とからなる励起子および軽い正孔と電子とからなる励起子の両方による吸収を受けるが、TM 偏光は軽い正孔と電子とからなる励起子のみの吸収を受ける。このため、光の偏光に関係なく光を変調するためには、両方の励起子におけるスペクトルが一致する必要がある。

【0029】

量子井戸構造の量子井戸層に引っ張り歪みを与えたウルツ鉱型結晶のバンド構造を図 3（a）に示す。Γ 点において、軽い正孔バンドのエネルギー順位は、重い正孔バンドのエネルギー順位より遙かに低くなるように設計できる。また、図 3（b）に示すように、両方の正孔のエネルギーバンドを一致させることもできる。

【0030】

結晶内の分極効果のために、上述したウルツ鉱型結晶におけるバンド構造の設計の自由度は、閃亜鉛鉱型結晶よりも遙かに大きい。従って、両励起子によるスペクトルを、無電解のもとで上述したように一致させることは極めて容易である。これらのことにより、ウルツ鉱型結晶を用いた本実施の形態における光変調器によれば、偏波依存性のない変調が可能となる。

【0031】

ただし、引っ張り歪みによるピエゾ分極は、ウルツ鉱型結晶の有する自然分極とは極性の方向が異なる。従って、材料の組み合わせによっては、自然分極の大きさとピエゾ分極の大きさが等しく、分極の効果を打ち消し、電界が発生しない場合もある。従って、分極による効果を得るためには、引っ張り歪みによるピエゾ分極の大きさと、自然分極の大きさとが異なるように、材料を組み合わせる必要がある。

【0032】

ここで、本実施の形態における半導体光変調器を構成している InGaAlN 系の化合物半導体について説明する。

従来、 InGaAlN 材料を、光通信波長域である波長 $1.3\ \mu\text{m} \sim 1.58\ \mu\text{m}$ で用いる半導体光変調器に適用しようとする考えはなかった。これは、この材料系の中で最もバンドギャップ (E_g) の小さい材料は InN であり、この E_g が $1.9 \sim 2.1\ \text{eV}$ とされていたためである。

【0033】

この E_g が測定された時代には、反応性スパッタなどの方法により InN を形成しようとしていたため、多結晶 InN しか形成できず、上述したバンドギャップの測定結果は、多結晶 InN が測定対象となっていた（非特許文献 2、非特許文献 3、非特許文献 4 参照）。

【0034】

InGaAlN を構成する化合物 AlN 、 GaN 、 InN の中で、 InN の固相上における窒素の平衡蒸気圧は、他より 5 桁高い（非特許文献 5 参照）。このような特性の InN は、膜の形成を行う容器内の圧力を高くすることができない

反応性スパッタなどの方法では、良質な結晶を形成することがほぼ不可能である。また、上述した時代においては、ガラス基板上に InN の膜を形成しようとしていたため、単結晶成長のための格子の情報が得られず、単結晶を成長させることができない状態であった。

【0035】

以上のことに對し、発明者らは、1988年に、単結晶サファイア基板上に、窒素圧を加えられる有機金属気相成長法（以下、MOVPEと記す）を用いて、 InN の単結晶成長を試み、単結晶成長に世界で初めて成功した。1989年にこの結果を学会発表した（非特許文献6参照）。

【0036】

しかし、この時の単結晶成長は結晶性が不十分であり、 InN の光学特性を得るには至らなかった。この後、発明者は種々の技術改良により、2001年に世界で初めて光学特性を測定できる良質の InN の単結晶成長に成功した（松岡隆志，中尾正史，岡本浩，播磨弘，栗本英治，萩原恵美，” InN のバンドギャップ・エネルギー”，第49回応用物理学関係連合講演会予稿集，p.392(29p-ZM-1)（2002）、応用物理学会の原稿締め切りは、2002年1月8日。学会の開催は、3月27日～30日、発表日は3月29日）。

【0037】

上記良質な InN の単結晶成長のための第1の技術改良点は、サファイアからなる基板上にサファイアと InN との中間の格子定数を持つ GaN を形成しておき、この GaN 層上に InN を成長した点である。この場合、 GaN 層には結晶性の高さが要求される。このため、以下に示す点について、 GaN の成長条件の最適化を図った。

【0038】

1. サファイア基板表面の成長炉内でのクリーニング
2. サファイア表面のアンモニアによる窒化
3. サファイアと GaN との間の格子不整を緩和するためのバッファ層としての低温成長 GaN の成長
4. 上記バッファ層の単結晶化を図るための高温アニール

5. 高温での高品質 GaN 成長

【0039】

また、技術改良の第2は、上記のようにして最適化を図られた条件で成長された GaN 上で、InN の成長条件の検討を行ったことである。検討した項目は、成長温度、成長速度、V 族原料と In 原料との比、及び成長炉中のガス流速等である。これらの各項目の検討結果として、ようやく、光学特性が測定可能な InN の成長に初めて至った。現在では、GaN 層を介することなく、サファイア基板上に直接 InN の層を形成することが可能となっている。

【0040】

ここで、形成した InN 膜の特性を図4と図5に示す。図4は、形成した膜における、吸収の二乗と光子エネルギーとの関係を示す特性図である。図4に示すように、形成した InN 膜では、光学吸収からの明確な吸収端の検出が得られている。この関係がほぼ直線的であることから、InN は直接遷移型であり、 E_g は 0.8 eV と推定できる。

【0041】

また、図5は、上記条件で形成した InN 膜の室温で測定したフォトルミネッセンスを示すものであり、波長 $1.59 \mu\text{m}$ (0.8 eV) 近傍で発光していることが判る。これら図4、3に示されている吸収及びフォトルミネッセンスの結果は、ともに上記条件で形成した InN 膜の E_g が、0.8 eV であることを示している。これらの結果から、InN の E_g は、0.8 eV 近傍にあると推定できる。

【0042】

以上述べた種々の技術改良と長年の努力により、初めて、単結晶 InN の E_g が、旧来の測定結果の約半分である 0.8 eV であることが判明した。図6は、InGaAlN の E_g と a 軸の格子定数 a との関係を示す特性図である。図6において、破線は旧来のデータであり、実線は発明者が求めたデータ ($E_g = 0.8 \text{ eV}$) を反映した結果である。

【0043】

従って、光吸収層 105 を構成する障壁層 151 と量子井戸層 152 の各々の

組成は、図6に示す3つの黒点からなる三角形の中において、障壁層151の方がより高いバンドギャップエネルギーをもつ組成となるように、適宜設定すればよいことになる。例えば、量子井戸層152をノンドープのGa_{0.9}Nから構成し、障壁層151をノンドープのAl_{0.1}Nから構成するようにしてもよい。ただし、前述したように、引っ張り歪みによるピエゾ分極の大きさと自然分極の大きさが異なるように、各材料を組み合わせる必要がある。

【0044】

つぎに、図1に示した本実施の形態における半導体光変調器の製造方法について説明する。まず、各結晶層を形成するための結晶成長には、縦型成長炉を有する有機金属気相成長装置を用いる。また、窒素原料は、アンモニアを用い、キャリアガスには水素ガスを用いる。また、成長圧力は常圧とする。

【0045】

はじめに、基板温度を1050°とし、サファイアからなる結晶基板101の表面をアンモニア雰囲気で窒化した後、基板温度を550℃とし、Ga_{0.9}Nを成長させたバッファ層102を形成する。このGa_{0.9}Nの成長において、ガリウム原料には比較的ガリウム蒸気圧の低いトリエチルガリウム(TEG)を用いる。引き続き、単結晶基板101を1050℃で9分間アニールし、バッファ層102の単結晶化を行う。

【0046】

つぎに、単結晶基板の温度を1020℃とし、Mgが添加されたp形のGa_{0.9}N及びMgが添加されたp形のAl_{0.1}Ga_{0.9}Nを順次成長させ、電極層103、クラッド層104を形成する。これら気相成長におけるアルミニウム原料は、トリメチルアルミニウム(TMA)を用い、ガリウム原料は比較的蒸気圧の高いトリメチルガリウム(TM₂G)を用いる。また、Mgを添加するための原料としては、メチルカプタン・ビスシクロペンタ・ジエニルマグネシウム(MeCP₂Mg)を用いる。この原料は液体であり、一般に用いられている固体原料であるビスシクロペンタ・ジエニルマグネシウム(Cp₂Mg)より、Mgの添加濃度の再現性が良い。

【0047】

次いで、クラッド層 104 の上に GaN の結晶成長と InN の結晶成長とを交互に行い、障壁層 151 と量子井戸層 152 との積層構造（多重量子井戸構造）を形成する。量子井戸層 152 となる InN の結晶成長においては、InN の固相上の窒素平衡蒸気圧が高いので、成長温度（基板温度）を例えば 575℃ とする。この結晶成長における In 原料は、トリメチルインジウム（TMI）を用いればよい。

【0048】

また、InN の結晶成長においては、金属 In の析出を防止して高品質 InN を成長するために、アンモニアと TMI との比、すなわち、V/III を 660000 とする。また、キャリアガス及びバブリングガスともに窒素とする。これは、水素をキャリアガスとして用いると、アンモニアの分解が抑圧されるためである（非特許文献 6 参照）。

【0049】

InN における成長条件と結晶性の関係の例として、窒素原料であるアンモニアの成長炉への供給量とインジウム原料であるトリメチルインジウム（TMI）の供給量との比 V/III（インジウム／アンモニア）を変えて成長した InN の X 線回折スペクトルを図 7 に示す。図 7 は、 $\omega-2\theta$ スキャンスペクトルを示している。図 7（a），（b）に示すように、V/III を 160000 以下及び V/III を 320000 とした条件で形成した膜では、金属インジウムからの信号が見られる。これに対し、図 7（c）に示すように、V/III を 660000 とした条件で形成した膜では、金属インジウムのピークは消失しており、金属インジウムが含まれていないことが判る。

【0050】

以上のようにすることで高品質な InN の結晶を形成した上に障壁層 151 となる GaN を結晶成長する場合、InN がエッチングされ、また結晶性が劣化するのを防止するため、キャリアガスに窒素を用い、また、基板温度を 575℃ と InN の成長と同様とする。

このようにして、所定の積層数で GaN の障壁層 151 と InN の井戸層 152 と順次積層して光吸収層 105 を形成した後、基板温度を 1020 度に昇温し

、Siが添加されたn形Al_{0.1}Ga_{0.9}N及びSiが添加されたn形Ga_{0.9}Nを順次成長させ、クラッド層106、コンタクト層107を形成する。

【0051】

Siを各層に添加させるためには、水素で希釈した濃度1ppmのシラン(SiH₄)ガスを用いる。他の工程におけるSiの添加には、これと同じ原料を用いた。

クラッド層106、コンタクト層107を形成した後、これらの層の添加したMgの活性化を図るために、700℃の窒素雰囲気中で30分間アニールする。

【0052】

次いで、電子ビーム蒸着装置を用い、膜厚50nmのアルミニウム、膜厚200nmの金を順に蒸着してn形金属電極108となる金属層を形成する。この後、公知のフォトリソグラフィ技術により、金属層の上にノボラック系のポジ型フォトレジストのパターンを形成し、このパターンをマスクとして下層をエッチングし、電極層103に露出領域を形成する。このエッチングにおいて、例えば、結晶層のエッチングでは、塩素ガスを用いた反応性イオンエッチングにより行えばよい。

【0053】

上記露出領域を形成するエッチングを行い、フォトレジストのパターンを除去し、結晶基板101及びこの上に形成した構造体をクリーニングした後、電極層103の露出領域に膜厚50nmのニッケル、膜厚200nmの金を順に蒸着して積層し、これらをパターンニングし、p形金属電極109を形成する。

【0054】

以上説明したことにより、p形金属電極109までを形成した後、単結晶基板の裏面を研磨し、単結晶基板101を80μmの厚さまで薄くし、また、裏面を鏡面に仕上げる。裏面を鏡面にまで仕上げないと、結晶基板101を研磨台から剥離しようとするときに、結晶基板101が変形しまた割れることがあるため、裏面は鏡面に仕上げる。この後、これらを洗浄し、所定の箇所を劈開させることで、例えば素子長を1mmとした図1に示す半導体光変調器が得られる。

【0055】

ここで、上述した多重量子井戸構造（光吸収層 105）におけるバンド構造と分極効果において重要となる結晶の極性について述べる。光吸収層 105 を構成する障壁層 151 の GaN は、単結晶基板 101 の方向から、窒素原子、ガリウム原子、窒素原子、ガリウム原子の順、すなわち、V 族原子、III 族原子、V 族原子、III 族原子の順に成長する。この原子の積層順は、一般に +（プラス）極性と呼ばれている。

【0056】

MOVPE や MBE などの結晶成長方法では、良質の結晶が得られるときは、上記極性での成長が支配的である。結晶成長を開始した時点で + 極性と逆方向の -（マイナス）極性と + 極性が混在していても、良質な結晶が得られる成長条件では、+ 極性の成長モードが支配的であり、ある程度の膜厚に成長すると全て + 極性となる。+ 極性で結晶を成長させた場合、多重量子井戸構造のバンド構造は、図 2 に示すようになる。なお、基板を選択することで、一極性で各結晶層を成長することもでき、この場合、バンド構造の勾配が図 2 に示す状態とは逆になる。

【0057】

つぎに、上述した本実施の形態における半導体光変調器の動作特性について説明する。以下では、図 1 の n 形金属電極 108 を陰極とし、p 形電極 109 を陽極として動作させる。すなわち、ダイオードの順方向に電圧を印加する状態として動作させる。このように電圧を印加することで、図 2 に示す InN からなる量子井戸層 152 のバンドの傾きを低減し、また平坦化し、さらには逆の勾配へとすることもできる。なお、本実施例では、電流の注入が生じることなく動作させる。

【0058】

図 8 は、本実施の形態における半導体光変調器の特性を示す特性図であり、変調印加電圧と透過光強度との関係を示している。図 8 に示すように、本半導体光変調器は、順方向バイアスで動作している。図 8 に示す特性を調査するために用いた光源光の波長は、 $1.53\ \mu\text{m}$ である。

光吸収層 105 においては、分極効果を考慮して量子井戸層 152 の膜厚、及

び量子井戸層 152 と障壁層 151 を構成する $\text{In}_{1-X-Y}\text{Ga}_X\text{Al}_Y\text{N}$ ($0 \leq X$, $Y \leq$, $0 \leq X+Y \leq 1$) の組成の組み合わせを適宜設計することにより、変調可能な波長を選択できる。

【0059】

なお、光吸収層に用いる $\text{In}_{1-X-Y}\text{Ga}_X\text{Al}_Y\text{N}$ ($0 \leq X$, $Y \leq$, $0 \leq X+Y \leq 1$) 組成の組み合わせにおいては、相分離を考慮する。図 9 に示すように、 InGaAlN 系の材料の結晶成長においては、非混和領域が存在し、非混和領域の条件では相分離が起こるため、結晶の成長ができない。なお、図 9 は、 InGaAlN の非混和領域を実験と計算から求めた結果を示す特性図である（非特許文献 7 参照）。図 9 では、 600°C で成長するときの InGaAlN の非混和領域を一点鎖線で示し、 800°C で成長するときの InGaAlN の非混和領域を実線で示し、 1000°C で成長するときの InGaAlN の非混和領域を破線で示し、各線の内側の領域が非混和領域である。

【0060】

従って、図 9 に示す混和領域の条件を考慮して組成を決定すれば、 InGaAlN 系材料による多重量子井戸構造を実現できる。図 1 に示す本実施の形態における光吸収層 105 を構成している InN 及び GaN は、二元化合物であるため、上述したような相分離が原理的に起きず、より製造しやすい条件となっている。また、障壁層 151 と井戸層 152 とは、結晶の格子定数が不整合な状態としているが、このことは、図 6 に示す InGaAlN 系材料の特性を考慮して InGaAlN の組成を決定すればよい。

【0061】

ところで、図 1 に示した本実施の形態の半導体光変調器は、半導体レーザとモノリシックに集積して用い、光変調器付きレーザを実現することができる。例えば、図 10 に示すように、 n 形の半導体基板 1001 上に、 n 形の GaN 層 1002 を形成し、この上に、導波路型の半導体レーザ 1003 と図 1 に示した層構成とした半導体光変調器 1004 とを光軸が重なった状態で集積すれば、外部変調方式の光変調器が構成できる。半導体レーザ 1003 は、通常の窒化物半導体材料から構成する。

【0062】

電極としては、n形のGaN層1002上に、共通のn形電極を設け、p形電極は、半導体レーザ1003と半導体光変調器1004とに個別に設けるようにすればよい。この構成によれば、陰極が共通となり、回路の構成が容易となり、より高い周波数による光変調が可能となる。また、図10では、半導体レーザ1003と半導体光変調器1004との間に空間を設ける状態としているが、これに限らず、公知のバットジョイントなどの構造により、これらを密着させて配置させるようにしてもよい。

【0063】

また、半導体レーザ1003を構成する各層には、各種の不純物を導入することになるが、これらのことにより、半導体光変調器1004に悪影響を及ぼすことがほとんど無い。

前述したように、本実施の形態の半導体光変調器では、順方向バイアスにより動作させるので、高い逆方向バイアスに耐えるための高純度な結晶層が必要とならないため、不純物の存在があまり問題とならない。

【0064】

なお、上述では、順バイアス構造について説明したが、逆バイアス構造として逆バイアスを印加して動作させるようにしてもよい。例えば、図1に示す電極層103をn形のGaNから構成し、クラッド層104をn形のAl_{0.1}Ga_{0.9}Nから構成し、クラッド層106をp形のAl_{0.1}Ga_{0.9}Nから構成し、コンタクト層107をp形のGaNから構成し、コンタクト層107上にはp形金属電極を形成し、電極層103にはn形金属電極を形成し、n形金属電極を陽極とし、p形金属電極を陰極として動作させることも可能である。

【0065】

また、上記実施の形態では、コンタクト層107など半導体層に直接金属電極を形成するようにしたが、例えば、コンタクト層107の代わりに絶縁層を形成し、この上に金属電極を備えるようにしてもよい。このように絶縁増を備えるようにすることで、光吸収層105へのキャリアの注入が、より確実に防げるようになる。

【0066】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明では、光吸収層を構成している多重量子井戸構造において、自然分極が発生している状態とし、バイアス電圧を印加しない状態であっても、光吸収層において電界が発生し、光吸収層を構成している量子井戸層のバンドが傾いているようにした。この結果、本発明では、バイアスを印加して量子井戸のバンドの傾きをよりなだらかにすることで、励起子を構成する電子と正孔のバンドギャップエネルギー差を大きくすることができ、吸収される波長を変化させることができる。この結果、本発明によれば、例えば順方向バイアスによる動作によって、変調を行うことを可能としている。

【0067】

また、量子井戸層の格子定数より障壁層の格子定数を大きくして量子井戸層に歪みを加え、上述した自然分極に加えてピエゾ分極を発生させるすることで、バイアス電圧を印加しない状態であっても、光吸収層において電界が発生した状態とし、光吸収層を構成している量子井戸層のバンドを傾かせるようにすることも可能である。ただし、引っ張り歪みの場合、自然分極の大きさとピエゾ分極との大きさが異なるように、量子井戸層と障壁層の組成を組み合わせる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態における半導体発光素子の構成例を概略的に示す模式的な断面図（a）及び斜視図（b）である。

【図2】 図1に示す光吸収層105を中心とした層構造におけるバンド構造を示し、（a）は、順方向電圧を印加していない状態を示し、（b）は、順方向電圧を印加している状態を示すバンド図である。

【図3】 引っ張り歪みを与えたウルツ鉱型結晶のバンド構造を示す説明図である。

【図4】 V/III を660000とした条件で形成したInN膜における吸収の二乗と光子エネルギーとの関係を示す特性図である。

【図5】 V/III を660000とした条件で形成したInN膜の室温で測定したフォトルミネッセンスを示す特性図である。

【図6】 InGaAlN の E_g と a 軸の格子定数 a との関係を示す特性図である。

【図7】 窒素原料であるアンモニアの成長炉への供給量とインジウム原料であるトリメチルインジウム (TMI) の供給量との比アンモニア/ In を変えて成長した InN の X 線回折スペクトルを示す特性図である。

【図8】 図1の半導体光変調器における変調印加電圧と透過光強度との関係を示す特性図である。

【図9】 実験と計算とから求めた $\text{In}_{1-X-Y}\text{Ga}_X\text{Al}_Y\text{N}$ ($0 \leq X, Y \leq 1, 0 \leq X+Y \leq 1$) の非混和領域を示す相図である。

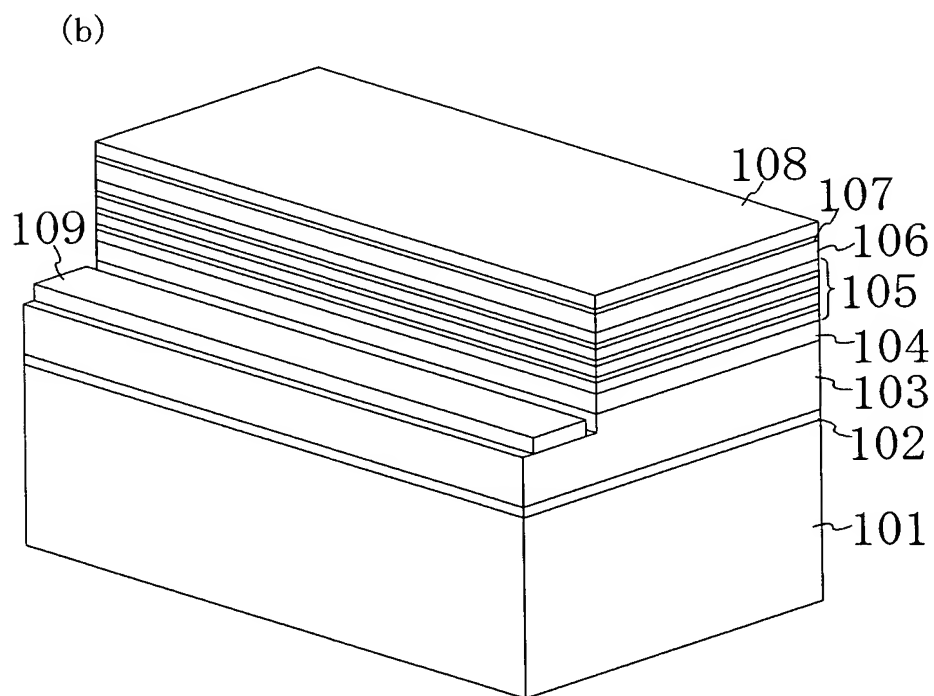
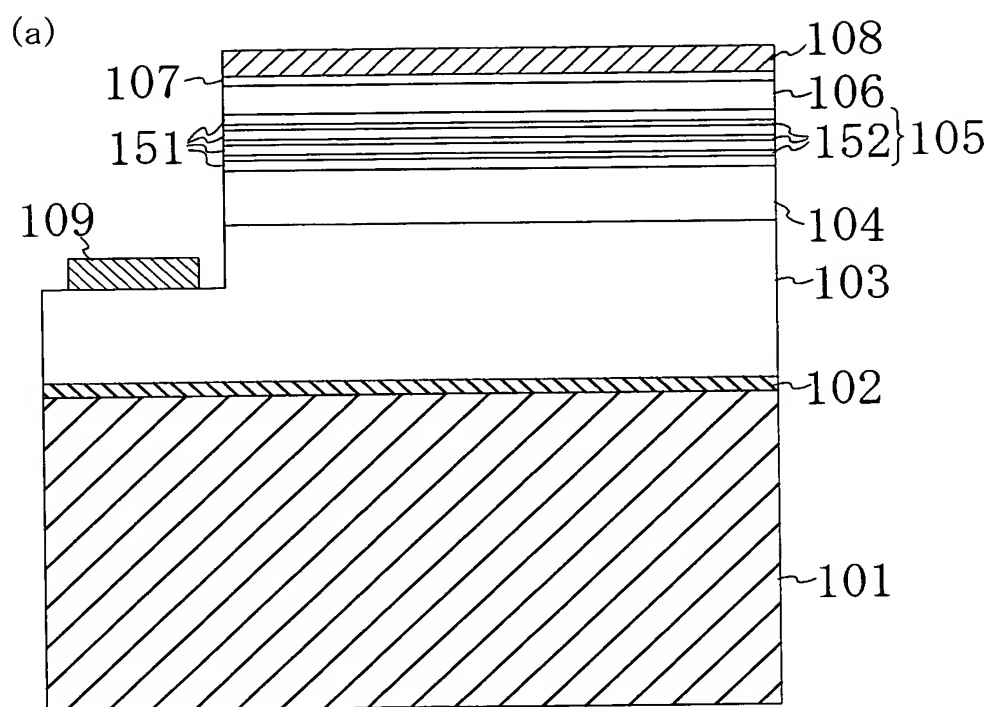
【図10】 本発明の光変調器付きレーザの構成例を示す斜視図である。

【符号の説明】

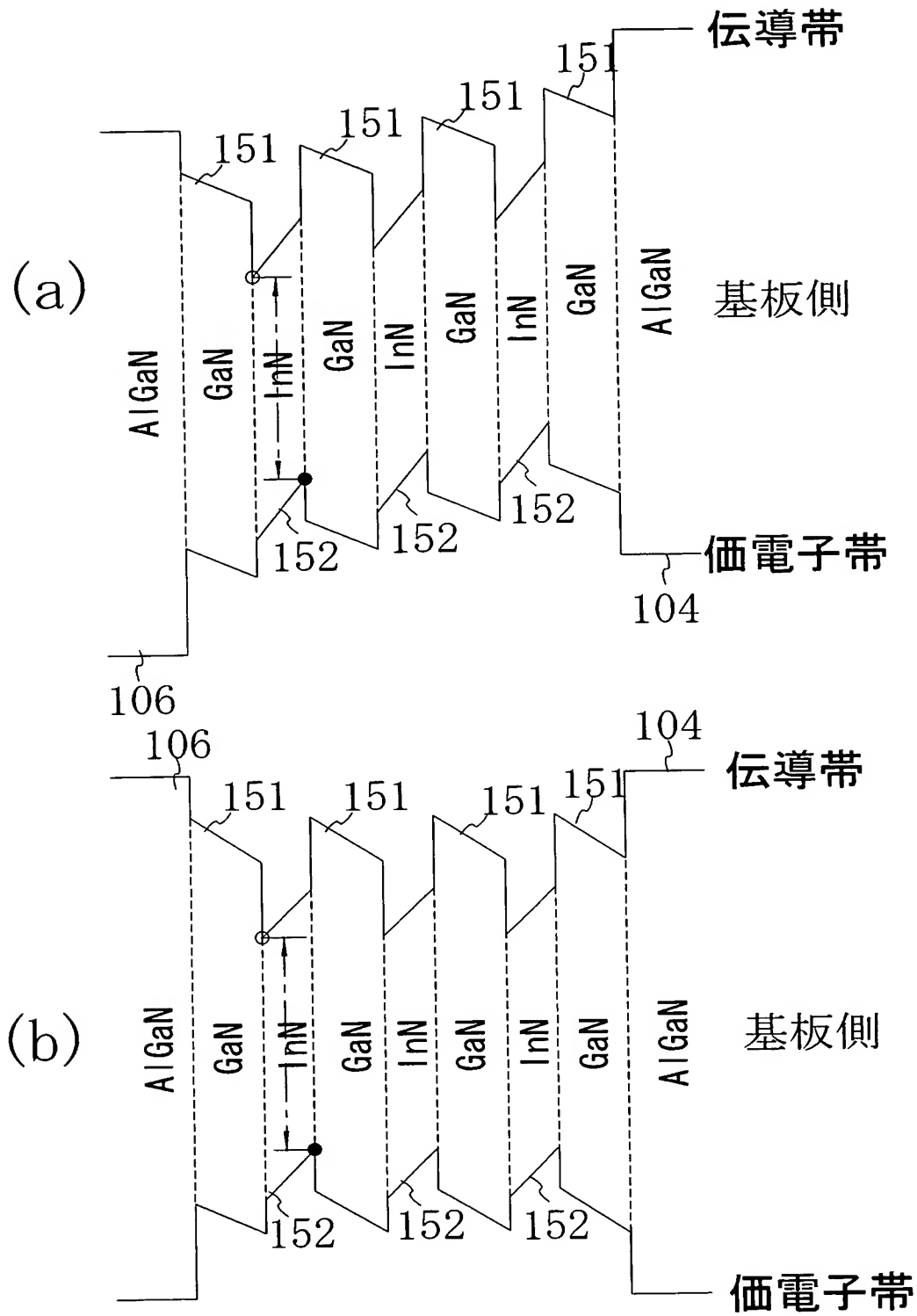
101…単結晶基板、102…バッファ層、103…電極層、104…クラッド層、105…光吸収層、106…クラッド層、107…コンタクト層、108…p 形金属電極、109…n 形金属電極。

【書類名】 図面

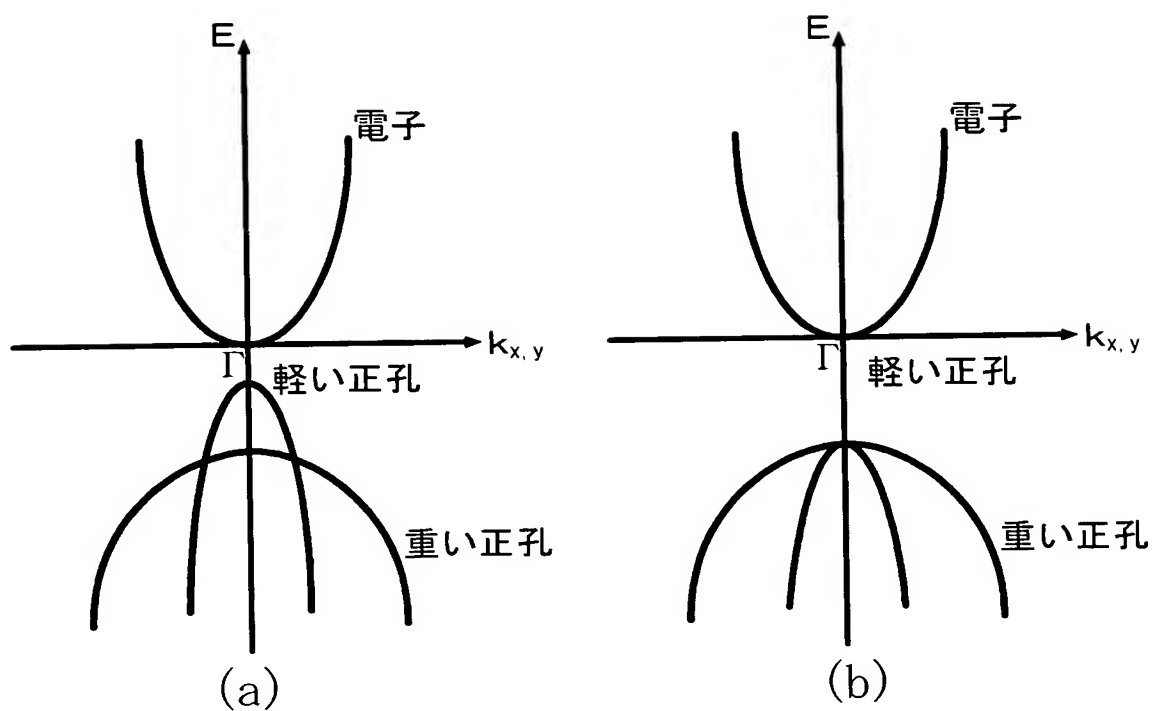
【図 1】



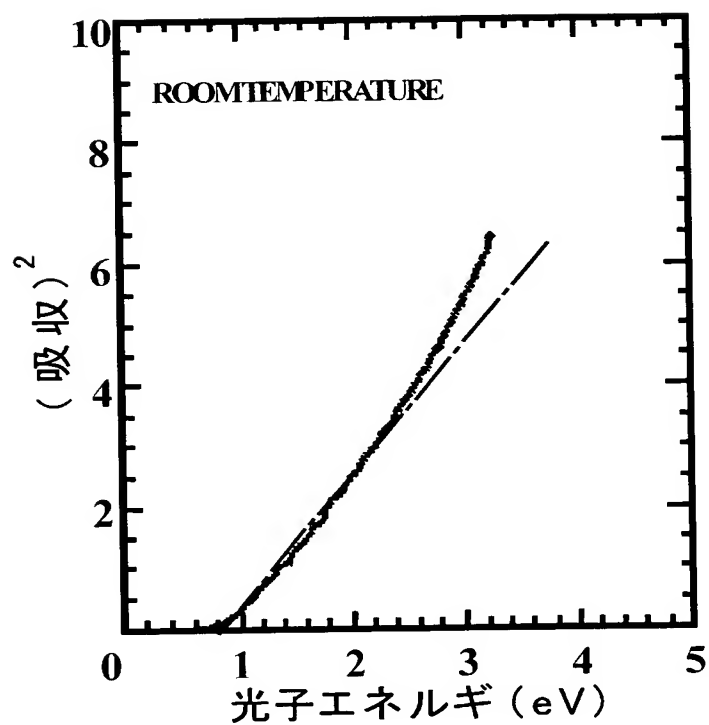
【図 2】



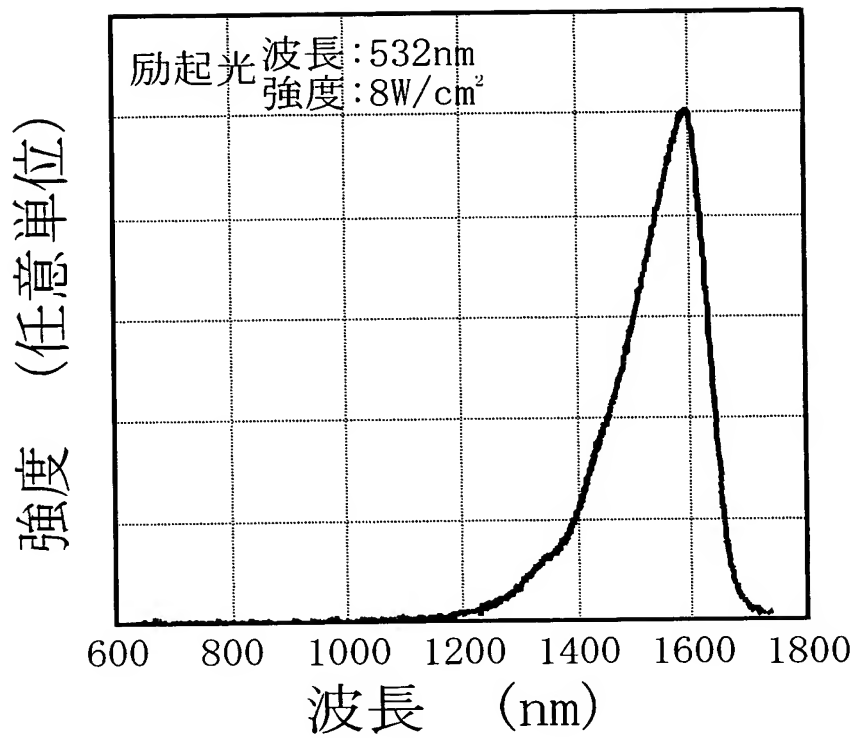
【図 3】



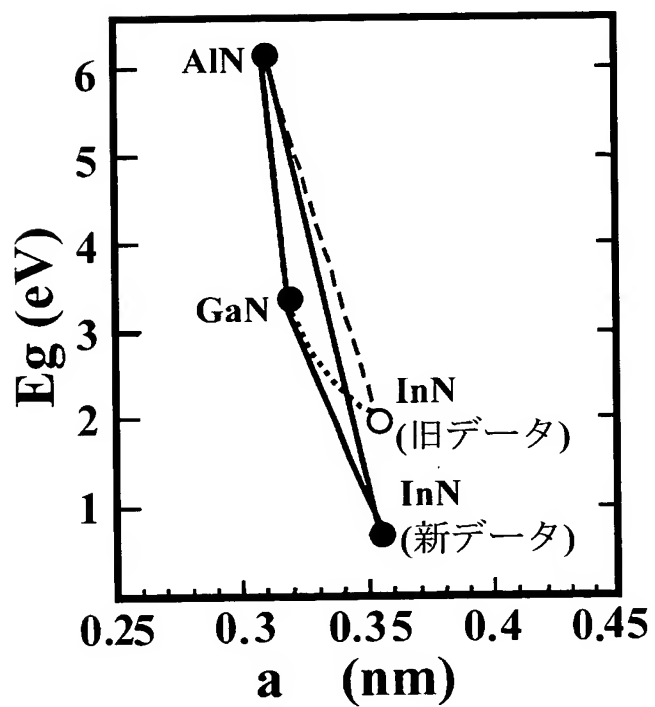
【図 4】



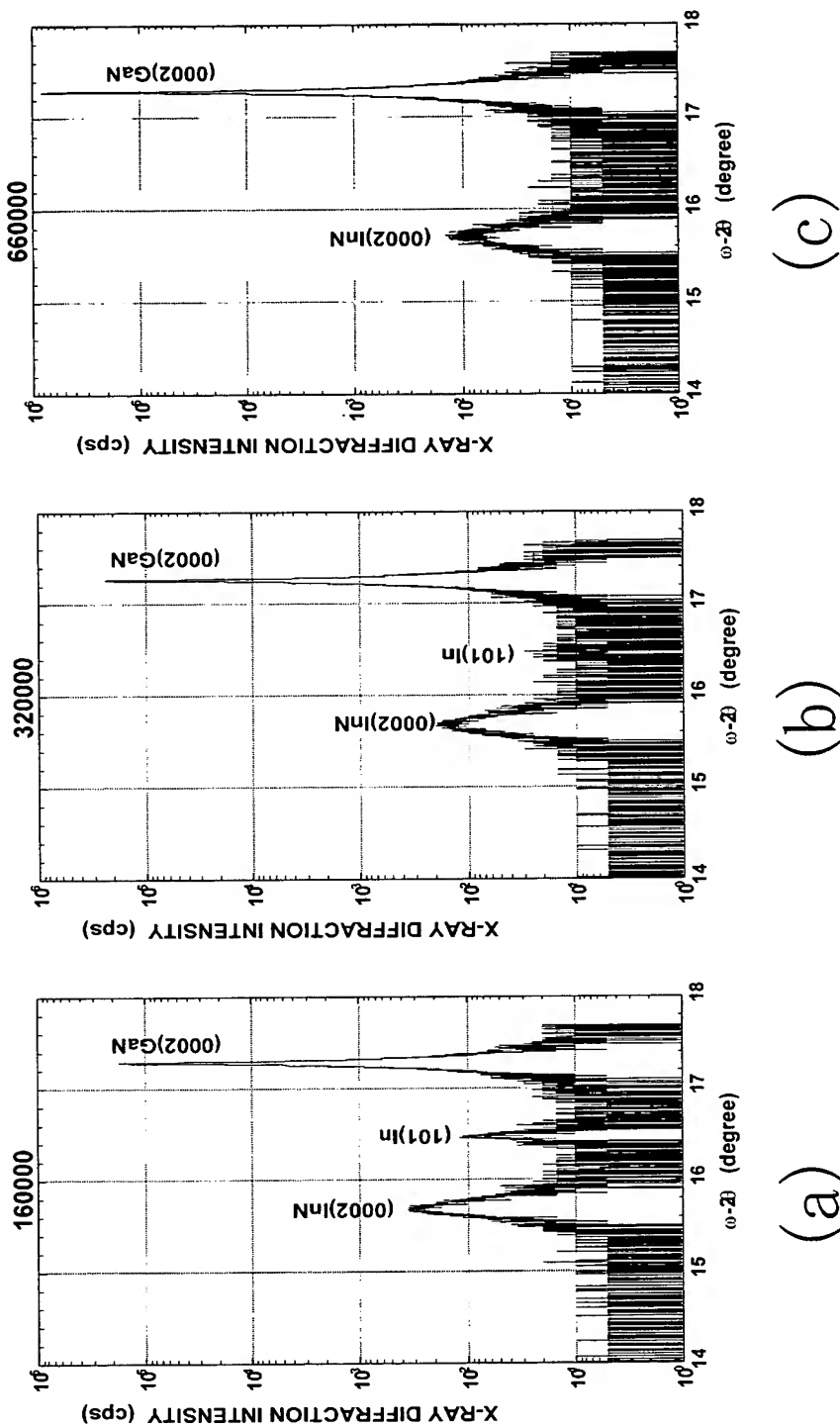
【図 5】



【図 6】



【図 7】

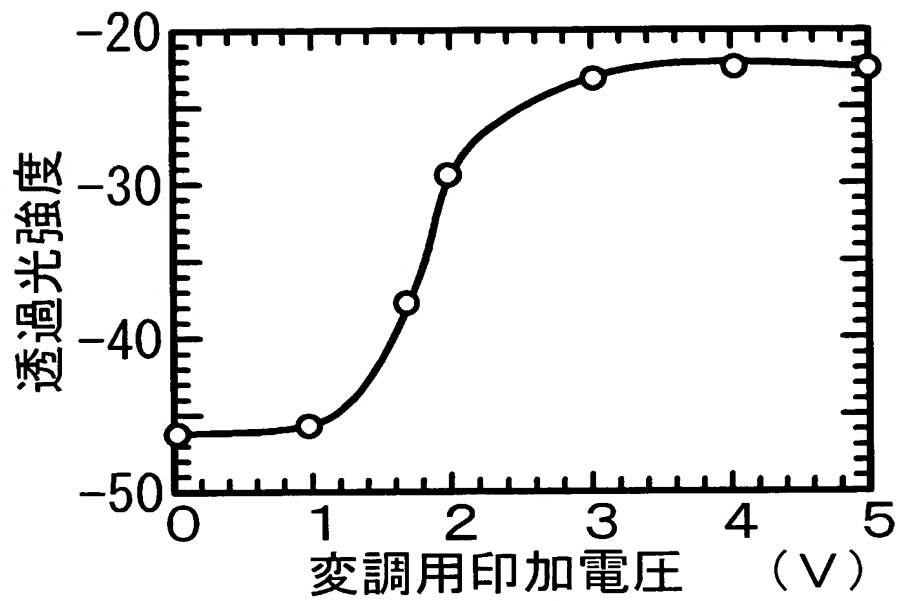


(c)

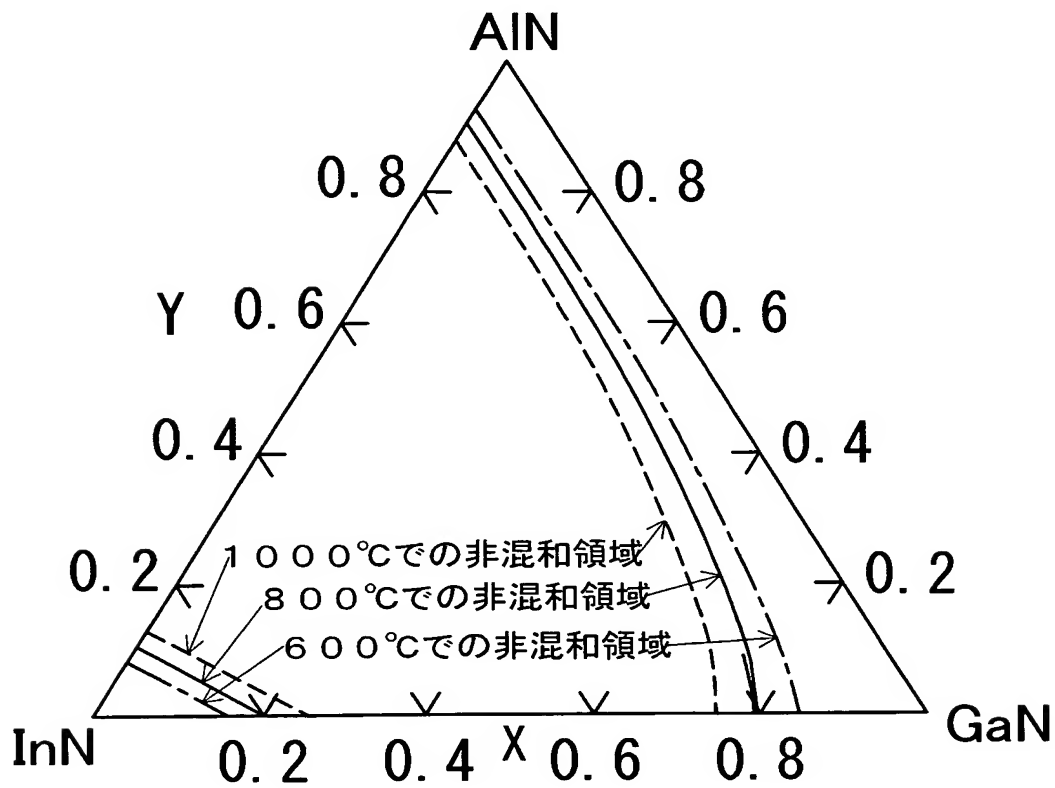
(b)

(a)

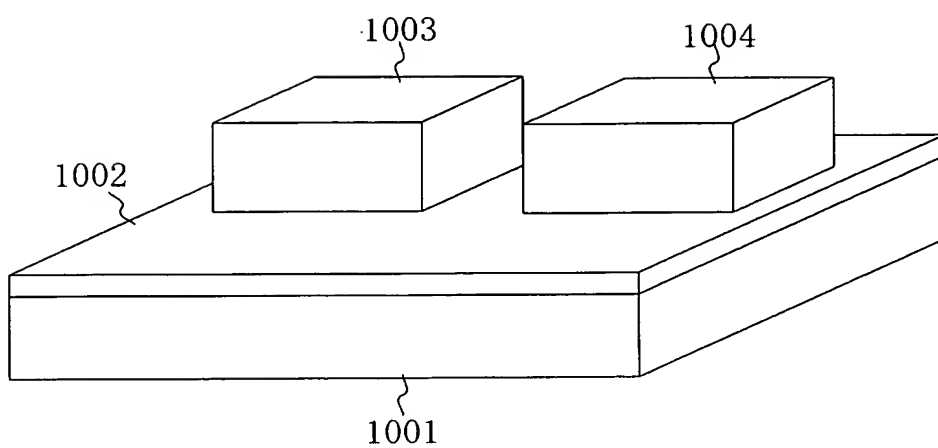
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 偏波依存性が抑制され、より容易に製造できる半導体光変調器及び半導体光変調器付きレーザを提供する。

【解決手段】 光吸収層 1 0 5 は、I n G a A l N 系の材料であるノンドープの G a N からなる障壁層 1 5 1 とノンドープの I n N からなる量子井戸層 1 5 2 との積層構造である。なお、量子井戸層 1 5 2 の膜厚は、例えば、電子の波動関数の広がり以下と、量子効果が得られる膜厚である。また、量子井戸層 1 5 2 の格子定数が、障壁層 1 5 1 の格子定数より大きい状態となっている。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 2 6 9 7 2 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 2 2 6]

1 . 変更年月日

1 9 9 9 年 7 月 1 5 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区大手町二丁目 3 番 1 号

氏 名

日本電信電話株式会社